

饱和烃偏心因子的预测*

马淑惠

(洛阳农业高等专科学校)

摘 要: 本文在前人工作的基础上, 提出一种根据分子结构预测饱和烃偏心因子的新方法。对大量饱和烃偏心因子的计算结果表明, 计算值与实验值的一致性令人满意, 计算结果的平均绝对误差为 0.0056。

关键词: 偏心因子, 计算, 饱和烃。

中图分类号: TQ015

偏心因子是化工流体性质计算中不可缺少的特性参数之一。文献^{〔1〕}用图论法探讨了偏心因子的实质, 并提出了利用正构烷烃偏心因子数据预测异构烷烃偏心因子的方法, 由于该方法在计算中完全依赖于正构烷烃的偏心因子数据, 在实际计算中颇为不便。本文试图在文献^{〔1〕}工作的基础上, 提出一种根据分子结构预测饱和烃偏心因子的新方法。

1 基本原理和方法

根据 Pitzer^{〔2〕}的观点, 复杂分子之间的相互作用是分子间各部分相互作用的总和, 这种作用是不能用分子中心间的相互作用来代替的, 偏心因子正是反映流体分子间作用力“偏心”程度的参数。由文献^{〔1〕}的研究结果可知, 分子间作用力的“偏心”是由分子结构的“偏心”引起的, 分子结构的“偏心”主要决定于分子中各原子偏离分子质心的程度, 分子中各原子离质心越远, 分子结构愈“偏心”。文献^{〔1〕}认为, Wiener 数 W 是一个能够很好表示分子结构“偏心”程度的拓扑指数, 作者认为, 只有对碳原子数相同的饱和烃, Wiener 数才能反映分子结构的“偏心”程度, 但难以反映碳原子数不同的饱和烃的“偏心”程度, 实验数据证明了这一点。例如, 正辛烷和 2, 3, 3, 4-四甲基戊烷的 Wiener 数都是 84, 但前者的偏心因子(0.3979)显著大于后者的偏心因子(0.313)。正因为如此, 从理论上预测饱和烃的偏心因子比较困难。

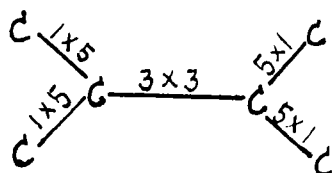
文献^{〔1〕}在研究中发现, 碳原子数相同的饱和烃, 它们的偏心因子 ω 与 Wiener 数 W 之间存在着关系: $\omega = kW$, 式中 k 是与碳原子数有关的常数。为得到预测任意碳原子数的饱和烃的偏心因子的计算公式, 必须首先解决常数 k 对碳原子数 N 的依赖关系。在系

* 收稿日期: 1993-08-19

统研究中我们发现, 饱和烃的偏心因子满足

$$\omega = (a + \frac{b}{N^2 + d} + \frac{c}{N^4})W \quad (1)$$

式中 a 、 b 、 c 、 d 为常数, $a = -9.905917 \times 10^{-5}$ 、 $b = 3.036076 \times 10^{-1}$ 、 $c = 6.111186 \times 10^{-1}$ 、 $d = 0.985$, W 为 Wiener 数。Wiener 数可用分子距离矩阵^[3] 计算, 也可用“化学键法”计算, 其中以“化学键法”计算较为简单。根据“化学键法”, Wiener 数等于分子中各化学键两端碳原子数的乘积之和。由此可知, 在计算中只需考虑碳碳键即可, 例如, 2, 3-二甲基丁烷, 其 Wiener 数 $W = 1 \times 5 + 1 \times 5 + 3 \times 3 + 5 \times 1 + 5 \times 1 = 29$ 。显然, 应用“化学键法”可十分方便地计算饱和烃的 Wiener 数。式(1)正是本文提出的预测饱和烃偏心因子的公式。



2 计算结果及讨论

为确定式(1)的可靠程度和适用范围, 作者用式(1)计算了正构烷烃和异构烷烃的偏心因子, 并与实验值进行比较, 结果列于表1。

表1数据表明, 计算值接近实验值, 计算结果的平均绝对误差为, 0.00556, 计算精度能满足工程设计的要求, 说明式(1)具有计算结果准确可靠的特点。进一步的计算结果还表明, 式(1)无论是对正构烷烃还是对异构烷烃都具有良好的适应性。对正构烷烃, 从甲烷到二十烷, 偏心因子的计算值都十分接近实验值。因此, 应用式(1), 可预测饱和烃的偏心因子, 为工程计算提供必要的流体特性参数。

众所周知, 饱和烃异构体的数目随着碳原子数增多迅速增大, 完全依靠实验手段准确预测这些异构体的偏心因子, 几乎是不可能的^[1], 因此, 从理论上预测偏心因子, 对工程设计和理论研究都具有一定的意义。文献^[6] 计算偏心因子的方法需要大量的物理数据, 应用不便; 文献^[1] 提出的应用正构烷烃偏心因子数据预测具有相同碳原子数的异构烷烃的偏心因子的方法十分简便, 但由于计算完全依赖于正构烷烃偏心因子数据, 其计算精度在一定程度上受到正构烷烃偏心因子数据误差的影响。当正构烷烃的偏心因子数据不够精确时, 预测结果的误差必然增大; 对本文方法而言, 偏心因子完全由分子结构预测, 因而计算精度不受误差传递的影响。因此, 我们相信, 应用式(1)可以预测饱和烃的偏心因子, 以满足工程设计和理论研究的需要。

表 1 饱和烃偏心因子的预测结果

烷烃名称	W	$\omega[4-6]$	$\omega(\text{计})^*$	Δ^{**}
甲烷	0.0144	0.0110	0.0110	0.0000
乙烷	1	0.0990	0.0990	0.0000
丙烷	4	0.1514	0.1514	0.0000
丁烷	10	0.2000	0.2016	0.0016
2-甲基丙烷	9	0.1836	0.1815	-0.0021
戊烷	20	0.2506	0.2513	0.0007
2-甲基丁烷	18	0.2278	0.2261	-0.0017
2, 2-二甲基丙烷	16	0.1961	0.2010	0.0049
己烷	35	0.3018	0.3003	-0.0015
2-甲基戊烷	32	0.2787	0.2746	-0.0041
3-甲基戊烷	31	0.2692	0.2660	-0.0032
2,2-二甲基丁烷	28	0.2305	0.2403	0.0098
2,3-二甲基丁烷	29	0.2480	0.2488	0.0008
庚烷	56	0.3497	0.3488	-0.0009
2-甲基己烷	52	0.3281	0.3239	-0.0042
3-甲基己烷	50	0.3217	0.3115	-0.0102
3-乙基戊烷	48	0.3103	0.2990	-0.0113
2,4-二甲基戊烷	48	0.3016	0.2990	-0.0026
2,2-二甲基戊烷	46	0.2864	0.2865	0.0001
2,3-二甲基戊烷	46	0.2942	0.2865	-0.0077
3,3-二甲基戊烷	44	0.2674	0.2741	0.0067
2,3,3-三甲基丁烷	42	0.2500	0.2616	0.0116
辛烷	84	0.3979	0.3966	-0.0013
2-甲基庚烷	79	0.3777	0.3730	-0.0047
3-甲基庚烷	76	0.3701	0.3589	-0.0112

续表 1

烷烃名称	W	$\omega^{[4-6]}$	$\omega(\text{计})^*$	Δ^{**}
4-甲基庚烷	75	0.3708	0.3542	-0.0166
2,5-二甲基己烷	74	0.3571	0.3494	-0.0077
3-乙基己烷	72	0.3609	0.3400	-0.0209
2,4-二甲基己烷	71	0.3424	0.3353	-0.0071
2,2-二甲基己烷	71	0.3363	0.3353	-0.0010
2,3-二甲基己烷	70	0.3463	0.3305	-0.0158
3,4-二甲基己烷	68	0.3388	0.3211	-0.0177
3,3-二甲基己烷	67	0.3203	0.3164	-0.0039
2-甲基-3-乙基戊烷	67	0.3294	0.3164	-0.0130
2,2,4-三甲基戊烷	66	0.3036	0.3117	0.0081
2,3,4-三甲基戊烷	65	0.3156	0.3069	-0.0087
3-甲基-3-乙基戊烷	64	0.3039	0.3022	-0.0017
2,2,3-三甲基戊烷	63	0.2973	0.2975	0.002
2,3,3-三甲基戊烷	62	0.2888	0.2928	0.0040
壬烷	120	0.4445	0.4436	-0.0009
2-甲基辛烷	114	0.423	0.4215	-0.0050
2,2-二甲基庚烷	104	0.390	0.3845	-0.0045
2,2,5-三甲基己烷	98	0.3573	0.3623	0.0050
2,2,4-三甲基己烷	94	0.3498	0.3475	-0.0023
2,2,3-三甲基己烷	92	0.3358	0.3401	0.0043
2,4,4-三甲基己烷	92	0.3421	0.3401	-0.0020
3,3-二乙基戊烷	88	0.338	0.3253	-0.0127
2,2,4,4-四甲基戊烷	88	0.3118	0.3253	0.0135
2,2,3,4-四甲基戊烷	86	0.313	0.3179	0.0049
2,3,3,4-四甲基戊烷	84	0.313	0.3105	-0.0025
2,2,3,3-四甲基戊烷	82	0.303	0.3032	0.0002
平均误差			0.00556	

注: * $\omega(\text{计})$ 是按作者提出的方程式(1)求得;

* * $\Delta = \omega(\text{实}) - \omega(\text{计})$.

3 结束语

本文在文献^[1]工作的基础上,提出了一种根据分子结构预测饱和烃偏心因子的方法,对大量饱和烃偏心因子的预测结果表明,预测值与实验值的一致性令人满意。本文方法的提出,为工程设计和理论研究提供了一种预测饱和烃偏心因子的有效方法。

参 考 文 献

- 1 刘国杰, 虞大红, 胡英. 化工学报. 42(1). 1(1991).
- 2 K.S. Pitzer et al, J. Amer. Chem. Soc, 77, 3433(1955).
- 3 [罗] A. T. 巴拉班著. 金晓龙等译, 徐俊培校. 图论在化学中的应用. 科学出版社. 195(1983).
- 4 B.D. Smith, R. Scrivastava, "Thermodynamic Data for Pure Compounds (254)" New York, Elsevier Publishing Company, 1986.
- 5 C.A. Passut, R. P. Danner, Ind. Eng. Chem. Process Design Develop., 12(3), 365(1973).
- 6 R.C. Reid et al, "The Properties of Gases and Liquids", 4th ed, New York. McGraw-Hill Book Company. (1987).

Calculation upon Acentric Factors of Saturated Hydrocarbon

Ma Shuhui

(Luoyang Agricultural College 471003)

Abstract: On the basis of predecessors' work, the author advanced a new method for calculating acentric factors of saturated hydrocarbon according to the molecular structure. The calculated result for large amount of acentric factors of saturated hydrocarbon showed that the unanimity of calculated value and experimental value was satisfactory. The mean absolute error of calculated result was 0.0056.

Keywords: acentric factor, saturated hydrocarbon, calculation.